

**HIGH DURABILITY POLARIZING FILM CONTAINING DYE**

**Patent number:** JP62123405  
**Publication date:** 1987-06-04  
**Inventor:** OKUMURA TAKUZO; OKADA TOYOKAZU; KIKUI HITOSHI  
**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **International:** G02B5/30; G02F1/133  
- **European:** G02B5/20N; G02B5/22D; G02B5/30P1  
**Application number:** JP19850257436 19851115  
**Priority number(s):** JP19850173916 19850806; JP19840243084 19841116

**Also published as:**

EP0182632 (A2)  
US4859039 (A1)  
EP0182632 (A3)  
EP0182632 (B1)

**Abstract of JP62123405**

**PURPOSE:** To obtain a high durability polarizing film contg. dyes and having a neutral color and a high degree of polarization by allowing two or more kinds of prescribed dichroic dyes to be adsorbed on a polymer film and orienting the film so as to form a polarizing film contg. the dyes and having a neutral color, a prescribed degree of polarization and prescribed transmissivity in the visible region.

**CONSTITUTION:** A yellow dichroic dye (A) having the main absorption band in the range of 400-500nm, a black dichroic dye (B) having the main absorption band in the range of 450-650nm, a blue dichroic dye (C) having the main absorption band in the range of 570-700nm, an orange-red dichroic dye (D) having the main absorption band in the range of 450-570nm and a green dichroic dye (E) having the main absorption band in the range of 600-700nm or 400-450nm are prepd. The dyes A-C, A-D, A, C, D or C-E are mixed and allowed to be adsorbed on a polymer film and the film is oriented to form a polarizing film having  $\geq 70\%$  minimum degree of polarization and  $\leq 20\%$  difference between the minimum and maximum transmittivities in the visible region.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-123405

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号<sup>1</sup> ⑬ 公開 昭和62年(1987)6月4日  
G 02 B 5/30 7529-2H  
// G 02 F 1/133 307 8205-2H  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 染料系高耐久偏光膜

⑯ 特 願 昭60-257436

⑰ 出 願 昭60(1985)11月15日

優先権主張 ⑱ 昭59(1984)11月16日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭59-243084

㉑ 昭60(1985)8月6日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭60-174916

㉔ 発 明 者 奥 村 拓 造 東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会  
社内

㉕ 発 明 者 岡 田 豊 和 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

㉖ 発 明 者 菊 井 仁 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

㉗ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉘ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

染料系高耐久偏光膜

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着。配向させてなる中性色の染料系偏光膜において、該偏光膜の400～700nmの可視光線領域における最小偏光度が70%以上であり、かつ最小光線透過率と最大光線透過率の差が20%以下であることを特徴とする中性色で高い偏光度を有する染料系高耐久偏光膜。

(2) 該偏光膜の400～700nmの可視光線領域における最大偏光度と最小偏光度の差が20%以下であり、かつ最小光線透過率が20%以上である特許請求の範囲第1項記載の染料系高耐久偏光膜。

(3) 二色性染料として、

(A) 400～500nmに主な吸収波長帯をもつイエロー系の二色性染料

(B) 450～650nmに主な吸収波長帯をもつブラック系の二色性染料

(C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料

をそれぞれ1種以上配成して高分子フィルムに吸着。配向せしめる特許請求の範囲第1項または第2項記載の染料系高耐久偏光膜。

(4) 二色性染料として、

(A) 400～500nmに主な吸収波長帯をもつイエロー系の二色性染料

(B) 450～650nmに主な吸収波長帯をもつブラック系の二色性染料

(C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料

(D) 450～570nmに主な吸収波長帯をもつオレンジ、レッド系の二色性染料

をそれぞれ1種以上配成して高分子フィルムに吸着。配向せしめる特許請求の範囲第1項または第2項記載の染料系高耐久偏光膜。

(5) 二色性染料として、

## 特開昭62-123405 (2)

- (A) 400～500nmに主な吸収波長帯をもつイエロー系の二色性染料
- (C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料
- (D) 450～570nmに主な吸収波長帯をもつオレンジ、レッド系の二色性染料
- をそれぞれ1種以上混成して高分子フィルムに吸着、配向せしめる特許請求の範囲第1項または第2項記載の染料系高耐久偏光膜。
- (6) 二色性染料として
- (C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料
- (D) 450～570nmに主な吸収波長帯をもつオレンジ、レッド系の二色性染料
- (E) 600～700nmもしくは400～450nmに主な吸収波長帯をもつグリーン系の二色性染料
- をそれぞれ1種以上混成して高分子フィルムに吸着、配向せしめる特許請求の範囲第1項または第2項記載の染料系高耐久偏光膜。

のなかからそれぞれ1種以上を用いて混成したものであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の染料系高耐久偏光膜。

## (A群)

シー、アイ、ダイレクト イエロー12  
(C. I. Direct Yellow 12)

シー、アイ、ダイレクト イエロー44  
(C. I. Direct Yellow 44)

## (B群)

シー、アイ、ダイレクト ブラック17  
(C. I. Direct Black 17)

シー、アイ、ダイレクト ブラック19  
(C. I. Direct Black 19)

## (C群)

シー、アイ、ダイレクト ブルー202  
(C. I. Direct Blue 202)

シー、アイ、ダイレクト ブルー1  
(C. I. Direct Blue 1)

## (D群)

- (7) 下記のA群、B群およびC群の染料のなかからそれぞれ1種以上を用いて混成したものであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の染料系高耐久偏光膜。

## (A群)

シー、アイ、ダイレクト イエロー12  
(C. I. Direct Yellow 12)

シー、アイ、ダイレクト イエロー44  
(C. I. Direct Yellow 44)

## (B群)

シー、アイ、ダイレクト ブラック17  
(C. I. Direct Black 17)

シー、アイ、ダイレクト ブラック19  
(C. I. Direct Black 19)

## (C群)

シー、アイ、ダイレクト ブルー202  
(C. I. Direct Blue 202)

シー、アイ、ダイレクト ブルー1  
(C. I. Direct Blue 1)

- (8) 下記のA群、B群、C群およびD群の染料

シー、アイ、ダイレクト オレンジ26  
(C. I. Direct Orange 26)

シー、アイ、ダイレクト オレンジ107  
(C. I. Direct Orange 107)

シー、アイ、ダイレクト レッド81  
(C. I. Direct Red 81)

シー、アイ、ダイレクト レッド81  
(C. I. Direct Red 81)

シー、アイ、ダイレクト レッド2  
(C. I. Direct Red 2)

- (9) 下記のA群、C群、及びD群の染料のなかからそれぞれ1種以上を用いて混成したものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の染料系高耐久偏光膜。

## (A群)

シー、アイ、ダイレクト イエロー12  
(C. I. Direct Yellow 12)

シー、アイ、ダイレクト イエロー44  
(C. I. Direct Yellow 44)

## (C群)

## 特開昭62-123405 (3)

## 〔C群〕

シー・アイ・ダイレクト ブルー 202  
(C. I. Direct Blue 202)

シー・アイ・ダイレクト ブルー 1  
(C. I. Direct Blue 1)

## 〔D群〕

シー・アイ・ダイレクト オレンジ 26  
(C. I. Direct Orange 26)

シー・アイ・ダイレクト オレンジ 107  
(C. I. Direct Orange 107)

シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81)

シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81)

シー・アイ・ダイレクト レッド 2  
(C. I. Direct Red 2)

- (10) 下記のC群、D群およびE群の染料のなかからそれぞれ1種以上を用いて混成したものであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の染料系高耐久偏光膜。

## 〔C群〕

シー・アイ・ダイレクト ブルー 202  
(C. I. Direct Blue 202)

シー・アイ・ダイレクト ブルー 1  
(C. I. Direct Blue 1)

## 〔D群〕

シー・アイ・ダイレクト オレンジ 26  
(C. I. Direct Orange 26)

シー・アイ・ダイレクト オレンジ 107  
(C. I. Direct Orange 107)

シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81)

シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81)

シー・アイ・ダイレクト レッド 2  
(C. I. Direct Red 2)

## 〔E群〕

シー・アイ・ダイレクト グリーン 85  
(C. I. Direct Green 85)

- (11) 高分子フィルムがポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムである特許請求の範囲第1項記載の染料系高耐久偏光膜。
- (12) ポリビニルアルコール又はその誘導体フィルムが55℃以上180℃以下の温度範囲にある対をなす加圧ロールにより一軸方向に圧縮延伸されたものである特許請求の範囲第1項記載の染料系高耐久偏光膜。
- (13) 二色性染料を吸着配向させた高分子フィルムを80～80℃の温度範囲にあるホウ酸水溶液で処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の染料系高耐久偏光膜。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着、配向させて作る中性色で高い偏光度を有する染料系高耐久偏光膜に関するものである。

現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体あるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール

系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエ系フィルムに偏光素子としてよう素や二色性染料を吸着せしめて製造するのが一般的である。

このうち偏光素子としてよう素を用いた偏光膜は、初期偏光性能にはすぐれるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長期間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるために、ホルマリンあるいはホウ酸を含む水溶液での処理を強固にしたり、又保護膜として透湿度の低い高分子フィルムを用いる方法などが考えられているが、高湿、高湿の状態で耐久性不十分である。

また、偏光素子として二色性染料を用いた偏光膜は、よう素を用いた偏光膜に比べて、水および熱に対する耐久性はあるものの、以下にのべるような問題点がある。

すなわち、400～700nmの可視光線波長域において、(1)光線透過率が一定していないこと(中性色でないということ)および、(2)偏

## 特開昭62-123405 (4)

光度が一定していなく、かつよう素を用いた偏光膜に比べて偏光度はかなり劣るということである。

本発明者らは、これらの状況に鑑み、鋭意検討した結果、特定の有機系直接染料を親水性の高分子フィルムに吸着、配向させることにより、中性色でかつ偏光度の高い染料系高耐久偏光膜が得られることを見出し本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、親水性高分子フィルムに偏光素子として特定の有機系直接染料を吸着、配向させてなる中性色の偏光膜であり、400～700nmの可視光線波長域において、最小偏光度が70%以上であり、かつ最小光線透過率と最大光線透過率の差が20%以下であること特徴とする中性色で高い偏光度を有する染料系高耐久偏光膜に関するものである。

また本発明の方法によれば、前記偏光膜の400～700nmの可視光線波長域において、最大偏光度と最小偏光度の差が20%以下であ

り、かつ最小光線透過率が20%以上である高品質染料系偏光膜を製造することも出来る。

本発明は可視光線の波長域において異なる吸収波長帯をもつ二色性染料を2種以上、好ましくは8種以上調成して高分子フィルムに吸着、配向せしめることによってなされる。

より具体的に本発明の実施態様を示せば以下のとおりである。すなわち、第1の方法として

- (A) 400～500nmに主な吸収波長帯をもつイエロー系の二色性染料
  - (B) 450～650nmに主な吸収波長帯をもつブラック系の二色性染料
  - (C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料
- をそれぞれ1種以上調成して高分子フィルムに吸着、配向せしめることによってなされるものである。

さらに別の方法として、前記(A)、(B)および(C)の二色性染料にさらに、

- (D) 450～570nmに主な吸収波長帯をも

ては、カラー インデックス ジェネリックネーム (C. I. Generic Name) と商品名にて表わして次のようになる。

すなわち、

- (A) 400～500nmに主な吸収波長帯をもつイエロー系の二色性染料としてはA群に示すようなもの、
- (B) 450～650nmに主な吸収波長帯をもつブラック系の二色性染料としてはB群に示すようなもの、
- (C) 570～700nmに主な吸収波長帯をもつブルー系の二色性染料としてはC群に示すようなもの、
- (D) 450～570nmに主な吸収波長帯をもつオレンジ、レッド系の二色性染料としてはD群に示すようなもの、
- (E) 600～700nmもしくは400～450

#### つオレンジ、レッド系の二色性染料

を加えた合計4つの系列の染料をそれぞれ1種以上調成して高分子フィルムに吸着、配向せしめることによってなされるものである。

さらに別の方法として、前記(A)、(C)および(D)の二色性染料をそれぞれ1種以上調成して高分子フィルムに吸着、配合せしめることによってなされるものである。

さらにまた別の方法として、前記(C)および(D)の二色性染料にさらに、

- (E) 600～700nmもしくは400～450nmに主な吸収波長帯をもつグリーン系の二色性染料

を加えた合計8つの系列の染料をそれぞれ1種以上調成して高分子フィルムに吸着、配向せしめることによってなされるものである。

本発明に用いる有機系直接染料としては、二色性比の高いものであれば、どんなものでもよいが、一般には、アゾ系染料のなかから選択される。本発明に用いられる有機系直接染料とし

nmに主な吸収波長帯をもつグリーン系の二色性染料としてはE群に示すようなものがそれぞれ例示される。

## 〔A群〕

シー・アイ・ダイレクト イエロー 12  
(C. I. Direct Yellow 12 ..... 商品名例 (以下同じ) クリソフェニン)  
シー・アイ・ダイレクト イエロー 44  
(C. I. Direct Yellow 44 ..... ダイレクトファースト イエロー GC)  
シー・アイ・ダイレクト イエロー 28  
(C. I. Direct Yellow 28 ..... スミライトスプラ イエロー BC コンク)  
シー・アイ・ダイレクト イエロー 142  
(C. I. Direct Yellow 142 ..... スミライト イエロー GR)

## 〔B群〕

シー・アイ・ダイレクト ブラック 17  
(C. I. Direct Black 17 ..... ジャパノール ファースト ブラック D

シー・アイ・ダイレクト ブラック 118  
(C. I. Direct Black 118 ..... スミライト スプラ グレイ NGL コンク)

## 〔C群〕

シー・アイ・ダイレクト ブルー 202  
(C. I. Direct Blue 202 ..... スミライト スプラ ブルー BGS)  
シー・アイ・ダイレクト ブルー 1  
(C. I. Direct Blue 1 ..... ダイレクトスカイ ブルー 6B)  
シー・アイ・ダイレクト ブルー 168  
(C. I. Direct Blue 168 ..... ダイレクト カッパー ブルー 2B)  
シー・アイ・ダイレクト ブルー 71  
(C. I. Direct Blue 71 ..... スミライト ブルー BRR コンク)  
シー・アイ・ダイレクト ブルー 78  
(C. I. Direct Blue 78 ..... スミライト スプラ ブル G コンク)

コンク)

シー・アイ・ダイレクト ブラック 19  
(C. I. Direct Black 19 ..... スミライト ブラック G コンク)  
シー・アイ・ダイレクト ブラック 51  
(C. I. Direct Black 51 ..... ダイレクト ファースト ブラック コンク)  
シー・アイ・ダイレクト ブラック 154  
(C. I. Direct Black 154 ..... ダイレクト ディープ ブラック XA)  
シー・アイ・ダイレクト ブラック 82  
(C. I. Direct Black 82 ..... ダイレクト ファースト ブラック AB)  
シー・アイ・ダイレクト ブラック 22  
(C. I. Direct Black 22 ..... ダイレクト ファースト ブラック B)  
シー・アイ・ダイレクト ブラック 112  
(C. I. Direct Black 112 ..... スミライト スプラ グレイ CGL)

## 〔D群〕

シー・アイ・ダイレクト オレンジ 26  
(C. I. Direct Orange 26 ..... ダイレクト ファースト オレンジ S)  
シー・アイ・ダイレクト オレンジ 107  
(C. I. Direct Orange 107 ..... スミライト スプラ オレンジ GD エクストラ コンク)  
シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81 ..... ニッポンファースト レッド BB コンク)  
シー・アイ・ダイレクト レッド 2  
(C. I. Direct Red 2 ..... ペンゾバービュリン 4B)  
シー・アイ・ダイレクト レッド 81  
(C. I. Direct Red 81 ..... スミライト レッド 4B)  
シー・アイ・ダイレクト レッド 79  
(C. I. Direct Red 79 ..... スミライト スプラ レッド 4BL 170%)

## 特開昭62-123405 (6)

シー・アイ・ダイレクト レッド 247  
(C. I. Direct Red 247 ..... ジャ  
パノール ファースト レッド FA)

(E群)

シー・アイ・ダイレクト グリーン 85  
(C. I. Direct Green 85 ..... ダイ  
レクト ダーク グリーン BA)

これらA群からE群に示された染料を適切に、例えばA群、B群、C群からそれぞれ1種以上、あるいはA群、B群、C群、D群からそれぞれ1種以上、あるいはA群、C群、D群からそれぞれ1種以上、あるいはC群、D群、E群からそれぞれ1種以上を用いて混成することによって本発明の400～700nmの可視光線の全波長域において最小偏光度が70%以上、より好ましくは80%以上であり、最大偏光度と最小偏光度の差が20%以下であり、かつ最小光線透過率が20%以上であり最小光線透過率と最大光線透過率の差が20%以下、より好ましくは15%以下である従来になくすぐれた偏光

特性を達成することができることを見出したものである。

近年、液晶表示体のフルカラー化が進むにつれ400～700nmの可視光線波長域における偏光度の一定化はより重要となっている。もし400～700nm波長域の一部の偏光性能が欠如しておれば(偏光度が低ければ)その波長領域の色は鮮明画像として表示できなくなり、フルカラー表示体としては不十分なものとなる。またモノクロ液晶表示体においても、一部の波長領域の偏光度が低いと可視光線全域をみる人間の眼にとっては不鮮明な画像となる。よって、最小偏光度は70%、好ましくは80%以上が必要であり、最大偏光度と最小偏光度の差が20%以下であることが必要なのである。

本発明の方法を用いることにより、400～700nmの可視光線の全波長域にわたって最小光線透過率と最大光線透過率の差を20%以下、より好ましくは15%以下とすることができ、その結果として、偏光膜として重要な中性

色を実現できるとともに、前記の偏光性能を同時に達成することができるのである。

本発明は先に例示した染料を組合わせることにより実施することができるがこれらの染料は有機直接染料のなかでもとくに二色性比が高く本発明には有効な染料である。なお先に具体的に示した各群の染料の組合わせは基本的なもので、これらに他種の染料を混成して用いることもできる。

より具体的に本発明に適した染料の組合せを示せば、シー・アイ・ダイレクト イエロー12、シー・アイ・ダイレクト ブラック19、シー・アイ・ダイレクトブルー202の8種類の染料の混成である。さらに本発明に適した染料の組合せとしては、シー・アイ・ダイレクトイエロー12、シー・アイ・ダイレクトブラック17、シー・アイ・ダイレクトブルー202、シー・アイ・ダイレクトオレンジ26、の4種類の染料の混成である。

さらに他の本発明に適した染料の組合せとし

ては、シー・アイ・ダイレクト イエロー12、シー・アイ・ダイレクト レッド2、シー・アイ・ダイレクト ブルー202、の8種類の染料の混成である。さらに他の本発明に適した染料の組合せとしては、シー・アイ・ダイレクト イエロー44、シー・アイ・ダイレクト ブラック17、シー・アイ・ダイレクト ブルー202、シー・アイ・ダイレクト オレンジ26、シー・アイ・ダイレクト レッド2の5種類の染料の混成である。

さらに他の本発明に適した染料の組合せとしては、シー・アイ・ダイレクト ブルー1、シー・アイ・ダイレクト レッド81、シー・アイ・ダイレクト オレンジ107、シー・アイ・ダイレクト グリーン85、の4種類の染料の混成である。

さらに、以下に示したような二色性染料を併用することにより本発明の効果を高めることができる。

シー・アイ・ダイレクト バイオレット9

(C. I. Direct Violet 9 ..... ニッポン  
 プリリアント バイオレット BK コンク)  
 シー.アイ.ダイレクト バイオレット51  
 (C. I. Direct Violet 51 ..... スミライト  
 バイオレット BB)  
 シー.アイ.ダイレクト ブラウン106  
 (C. I. Direct Brown 106 ..... スミライト  
 スプラ ブラウン G コンク)  
 シー.アイ.ダイレクト ブラウン228  
 (C. I. Direct Brown 228 ..... ダイレクト  
 ブラウンMA)

なかでもシー.アイ.ダイレクトバイオレット  
 9及びシー.アイ.ダイレクト バイオレット  
 51で代表される470~650nmに主な吸  
 収波長帯を有するバイオレット系の二色染料は  
 前記A群、C群及びD群からそれぞれ1種類以  
 上選ばれる二色性染料の融成と併用すること  
 により、400~700nmの可視光線の全波長  
 域においてより高くかつ均一な偏光性能を達成  
 できるので好ましいものである。

該有機系直接染料を溶解し、高分子フィルムを  
 染色する方法が一般的に採用できる。高分子フ  
 ィルムに吸着された二色性染料の配向は、吸着  
 前または後に該フィルムを配向することによっ  
 て行なわれる。ポリビニルアルコール又はその  
 誘導体からなるフィルムを延伸する方法として  
 は、湿式法にておこなう方法、乾式法にて圧縮  
 延伸をおこなう方法のいずれの方法を用いてお  
 こなくてもよいが安定加工性や延伸の均一性を  
 考慮すれば後者の方が好ましい。

ポリビニルアルコール又はその誘導体からな  
 るフィルムを乾式で圧縮延伸をおこなう方法と  
 しては、該フィルムの含水率を8%以下として、  
 該フィルムに少くとも50kg/cm以上の後方張  
 力を付与し、20℃以上好ましくは55℃以上  
 180℃以下の温度範囲にある対をなす加圧ロ  
 ールにより少くとも100kg/cm以上の線圧に  
 て圧延することである。

本方式により、ポリビニルアルコール又はそ  
 の誘導体からなるフィルムを高倍率で延伸ムフ

## 特開昭62-123405 (7)

さらに、400~700nmの可視光線の全  
 波長域において最大光線透過率と最小光線透過  
 率の差を限りなくゼロに近づけてより完全に中  
 性色に近づけるための方法として、該偏光膜の  
 光線透過率の大きい可視光線の波長領域に吸収  
 能をもち、かつ二色性のない染料を適切に混成  
 する方法も採用することができる。

本発明で用いる高分子フィルムは、ポリビニ  
 ルアルコールおよびその誘導体、これらをエタ  
 レン、プロピレンなどのオレフィンやクロトン  
 酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等  
 で変性したもの、EVA樹脂(エチレンービニ  
 ルアセテート樹脂)、ケン化EVA樹脂、ナイ  
 ロン樹脂、ポリエステル樹脂等からなるものが  
 利用される。なかでもポリビニルアルコールお  
 よびその誘導体からなるフィルムは染料が吸着  
 ・配向しやすいので本発明には特に有用な高分  
 子フィルムである。

本発明において有機系直接染料を高分子フィ  
 ルムに吸着・配向させる方法としては、水中に

なく配向させることができる。

高分子フィルムに有機系直接染料を吸着・配  
 向させたあとで、必要に応じてホウ酸処理等の  
 後処理を実施すると一層効果的である。ホウ酸  
 処理により、偏光膜の光線透過率と偏光度が向  
 上する。ホウ酸処理の条件としては、用いる高  
 分子フィルムの種類、有機系直接染料の種類に  
 よって異なるが、一般的にはホウ酸濃度として  
 は1~15%、好ましくは5~10%、また処理  
 温度としては80~80℃、好ましくは50  
 ~75℃の範囲にあることが好ましい。ホウ  
 酸濃度が1%以下、温度が80℃以下の場合は  
 処理効果が小さく、また、ホウ酸濃度が15%  
 以上、温度80℃以上の場合には偏光膜がもろく  
 なり好ましくない。

さらにホウ酸処理液中に界面活性剤又は界面  
 活性剤と無機塩を添加するとより効果的である。

ホウ酸処理において用いる界面活性剤として  
 は、ノニオン系、カチオン系あるいはアニオン  
 系の界面活性剤を用いることが可能であるが、



## 特開昭62-123405 (8)

より好ましいのはノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、高級アルコールにエチレンオキサイドを付加重合したもの、ノニルフェノールにエチレンオキサイドを付加重合したもの等があり、いずれのタイプでもよい。添加する界面活性剤の量は0.005～0.5wt%、好ましくは0.02～0.2wt%の範囲から選ばれる。

また、ホウ酸処理において用いる無機塩としては一般に無水芒硝が用いられるが、その他硫酸、塩酸あるいは硝酸のナトリウム塩又はカリウム塩を用いることができる。添加する無機塩の濃度としては0.1～5%、好ましくは0.8～8%の範囲である。さらに必要に応じてカチオン系高分子化合物を含む水溶液でフィックス処理を併用しておこなってもよい。

またこのようにして得られた染料系偏光膜は、その片面あるいは両面に光学的透明感と機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板として使用される。

するが、これらは例示的なものであり、これらに限定されるものではない。

なお、本発明における偏光度とは偏光膜あるいは偏光板を2枚重畳しこの2枚の偏光板を重ね合せた状態で光線透過率曲線を測定し(測定器:島津製作所UA-210分光光度計)、以下の式により求めた値である。

$$\text{偏光度} = \sqrt{\frac{H_0 - H_L}{H_0 + H_L}} \times 100 (\%)$$

ここで  $H_0$  は2枚のサンプルの重ね合せ時において偏光膜の配向方向が同一方向になるように重ね合せた状態で測定した値(平行透過率と呼ばれている)であり、 $H_L$  は2枚のサンプルの重ね合せ時において偏光膜の配向方向が互いに直交する方向になるように重ね合せた状態で測定した値(直交透過率と呼ばれている)である。

## 実施例1

厚さ75μのポリビニルアルコールフィ

保護膜を形成する材料としては、従来から使用されているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルムの他、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン系共重合体等のフッ素系樹脂フィルム、ポリエステル樹脂やポリオレフィン樹脂あるいはポリアミド系樹脂からなるフィルムを一軸に延伸配向処理したフィルム等が用いられる。

このようにして得られた染料系偏光膜は、従来の染料系偏光膜に比べて400～700nmの可視光線の全波長域における最大光線透過率と最小光線透過率の差が非常に小さく、中性色を示し、そのうえ同波長域における最大偏光度と最小偏光度の差が小さく、よう素を偏光素子としたよう素系偏光膜の偏光性能に匹敵するすぐれた偏光性能を有しているから、液晶表示体の用途に使用可能である。特に車載用途、各種工業計器類の表示用途等耐耐久を必要としている用途に好適である。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明

ルム(クラレビニロンR 7500)を一軸に4倍の延伸を施し、偏光膜基材とした。このPVAフィルムを緊張状態に保ったまま、8種類の染料、ジャパンールファーストブラックDコンク(Japanol Fast Black D conc.....カラーインデックスジェネリックネーム(C.I. Generic Name)で表わして、シー・アイ・ダイレクトブラック17)、クリソフェニン(Chrysphenine.....シー・アイ・ダイレクトイエロー12)、スミライトスプラブル-8GS(Sumilight Supra Blue 3GS.....シー・アイ・ダイレクトブルー202)、いずれも住友化学工業製を、各々0.08wt%、0.06wt%、2.5wt%および無水芒硝7.0wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬したのち、20℃の水で30分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図1に示す。

## 実施例2

特開昭62-123405 (9)

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、4種類の染料、クリソフェニン (Chrysophenine ..... シー. アイ. ダイレクト イエロー12)、ダイレクト ファースト オレンジ S (Direct Fast Orange S. .... シー. アイ. ダイレクト オレンジ26)、ジャパノール ファースト ブラック D コンク (Japanol Fast Black D conc ..... シー. アイ. ダイレクト ブラック17)、スミライト スupra ブルー 8 G S (Sumilight Supra Blue 8 G S ..... シー. アイ. ダイレクト ブルー202)、いずれも住友化学工業製を各々0.08 wt%、0.10 wt%、0.08 wt%及び2.5 wt%および無水芒硝 7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄を行ない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図2に示す。

ースト イエロー G C (Direct Fast Yellow G C ..... シー. アイ. ダイレクト イエロー44)、スミライト スupra オレンジ G D エクストラ コンク (Sumilight Supra Orange G D extra conc ..... シー. アイ. ダイレクト オレンジ 107)、スミライト ブラック G コンク (Sumilight Black G conc ..... シー. アイ. ダイレクト ブラック 19)、ダイレクト スカイブルー 6 B (Direct Sky Blue 6 B ..... シー. アイ. ダイレクト ブルー1)、いずれも住友化学工業株式会社製を各々0.08 wt%、0.10 wt%、0.08 wt%、0.15 wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図4に示す。

## 実施例8

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま5種類の染料、クリソフェニン、ジャパノール ファースト ブラック D コンク、ダイレクト ファースト オレンジ S、ベンゾパービュリン 4 B (Benzopurpurine 4 B ..... シー. アイ. ダイレクト レッド2)、スミライト スupra ブルー 8 G S、いずれも住友化学工業製を各々0.06 wt%、0.08 wt%、0.10 wt%、0.10 wt%、2.0 wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄を行ない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図8に示す。

## 実施例4

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま4種類の染料、ダイレクト ファ

## 実施例5

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま8種類の染料、クリソフェニン、スミライト ブラック G コンク、スミライト スupra ブルー 8 G S、いずれも住友化学工業株式会社製を各々0.06 wt%、0.10 wt%、2.0 wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図5に示す。

## 実施例6

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま3種類の染料、ダイレクト スカイ ブルー 6 B (C. I. Direct Blue 1. .... シー. アイ. ダイレクト ブルー1)、スミライト レッド 4 B (C. I. Direct

## 特開昭62-123405 (10)

Red 81.....シー、アイ、ダイレクト レッド 81)、ダイレクト ダーク グリーン BA (C. I. Direct Green 85.....シー、アイ、ダイレクト グリーン 35)、いずれも住友化学工業株式会社製を各々0.04 wt%、0.18 wt%、0.09 wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄をおこない、偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図6に示す。

## 実施例7

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、6種類の染料、ジャパノールファースト ブラック D コンク、クリソフェニン、スミライト スブラ ブルー8GS、ニッポン ファースト レッド BB コンク (Nippon Fast Red BB conc.....シー、アイ、ダイレクト レッド 81)、ニッポン

wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80秒間浸漬をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図8に示す。

## 実施例9

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、4種類の染料クリソフェニン、ベンゾパービュリン4B、ニッポンブリリアントバイオレットBKコンク、スミライトスブラブルー8GS、いずれも住友化学工業株式会社製を各々0.08 wt%、0.10 wt%、0.05 wt%、2.0 wt%および無水芒硝7.0 wt%からなる60℃の水溶液に10分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80秒間水洗し、偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および

ブリリアント バイオレット BK コンク (Nippon Brilliant Violet BK conc.....シー、アイ、ダイレクト バイオレット9)、ベンゾパービュリン 4B (Benzopurpurine 4B.....シー、アイ、ダイレクト レッド 2)、いずれも住友化学工業社製を各々0.08 wt%、0.08 wt%、2.0 wt%、0.04 wt%、0.04 wt%、0.04 wt%および無水芒硝7.5 wt%からなる60℃の水溶液に20分間浸漬した。さらにホウ酸7.5 wt%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で80分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図7に示す。

## 実施例8

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、8種類の染料、クリソフェニンベンゾパービュリン4Bスミライトスブラブルー8GS、いずれも住友化学工業株式会社製を各0.04 wt%、0.08 wt%、2.5

偏光度を図9に示す。

## 実施例10

厚さ75μの未延伸ポリビニルアルコールフィルム(クラレビニロン® 7500)を緊張状態に保ったまま、8種類の染料ジャパノールファースト ブラック D コンク、クリソフェニン、スミライト スブラ ブルー8GS、いずれも住友化学工業社製を各々0.08 wt%、0.02 wt%、0.09 wt%、および無水芒硝0.8 wt%からなる40℃の水溶液に80秒間浸漬したのち20℃の水で10分間洗浄をおこなった。その後室温で縦一軸に4倍の延伸をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示しその単体透過率および偏光度を図10に示す。

## 実施例11

厚さ75μの未延伸ポリビニルアルコールフィルム(クラレビニロン® 7500)を緊張状態に保ったまま、4種類の染料 クリソフェニン、ダイレクト ファースト オレン

## 特開昭62-123405 (11)

ジS、ジバノール ファースト ブラック D コンク、スミライト スプラ ブルー 8 GS、いずれも住友化学工業製を各々0.02 wt%、0.04 wt%、0.08 wt%、0.09 wt%および無水芒硝0.8 wt%からなる40℃の水溶液に80秒間浸漬したのち、縦一軸に4倍の延伸をおこなった。

さらに水酸7.5 wt%からなる50℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で30分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜は中性色を示し、その単体透過率および偏光度を図11に示す。

## 実施例12

実施例1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、及び11で得た偏光膜の両側に市販のセルローストリアセートフィルム(80μ、富士写真フィルム社製)をウレタン系接着剤を用いて貼合した。

こうして得られた偏光板の初規偏光性能を測定したのち、85℃、90%RHの恒温恒

湿槽内に500時間放置した。テスト後の偏光性能を測定したが、初期性能と全く同じであり、変化なかった。

## 実施例18

実施例12で得た残りの偏光板の初期偏光性能を測定したのち、100℃の乾燥器内に200時間放置した。テスト後の偏光性能を測定したが、初期性能と全く同じであり、変化なかった。

## 比較例1

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、染料ジバノール ファースト ブラック D コンク、住友化学工業社製0.08 wt%、無水芒硝0.8 wt%からなる50℃の水溶液に40分間浸漬したのち、20℃の水で80分間洗浄をおこない、偏光膜を得た。この偏光膜の単体透過率と偏光度を図12に示すが、この偏光膜は中性色を示さず、偏光特性も悪い。

## 比較例2

実施例1と同様の偏光膜基材を緊張状態に保ったまま、染料クリソフェニン、住友化学工業社製0.08 wt%、無水芒硝0.8 wt%からなる50℃の水溶液に40分間浸漬したのち、20℃の水で80分間洗浄をおこない偏光膜を得た。この偏光膜の単体透過率と偏光度を図18に示すが、この偏光膜は中性色を示さず、偏光特性も悪い。

## 4. 図面の簡単な説明

図1、2、3、4、5、6、7、8、9、10及び11はそれぞれ実施例1、2、3、4、5、6、7、8、9、10及び11の方法で作った偏光膜の波長と単体透過率および偏光度の関係図である、図12および18は、それぞれ比較例1および2の方法で作った偏光膜の波長と単体透過率および偏光度の関係図である。

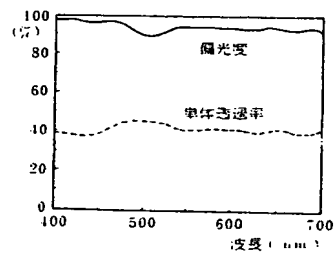


図 1

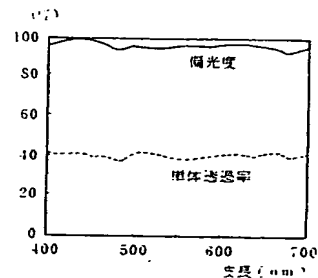


図 2

特開昭62-123405 (12)

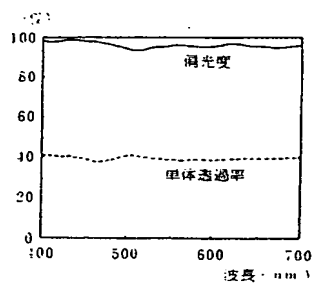


図 3

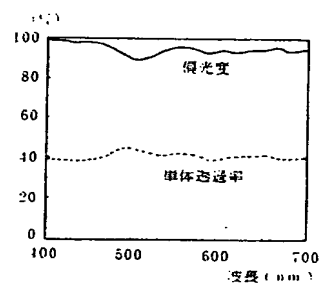


図 5

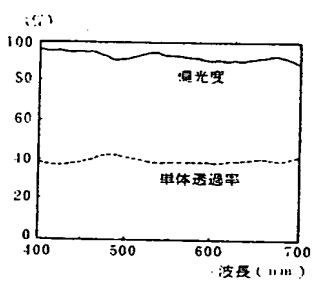


図 4

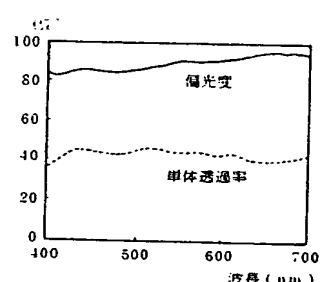


図 6

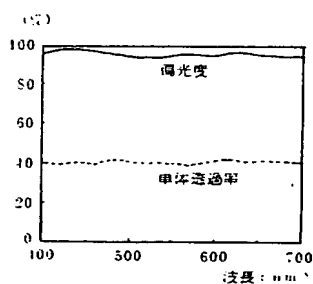


図 7

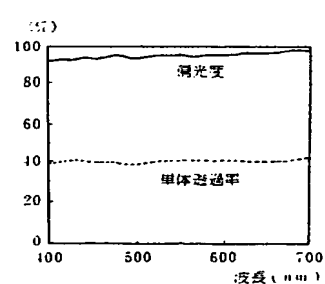


図 9

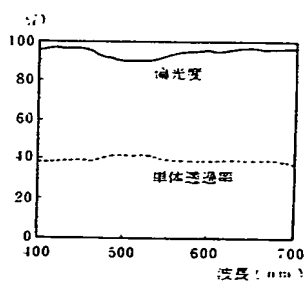


図 8

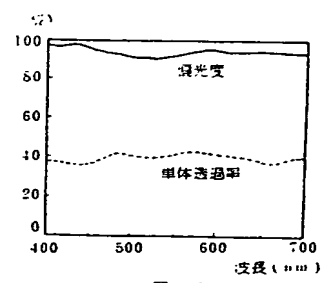


図 10

特開昭62-123405 (13)

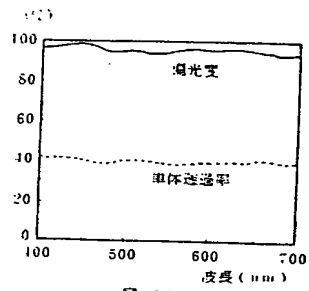


図 11

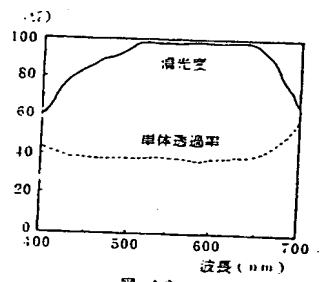


図 12

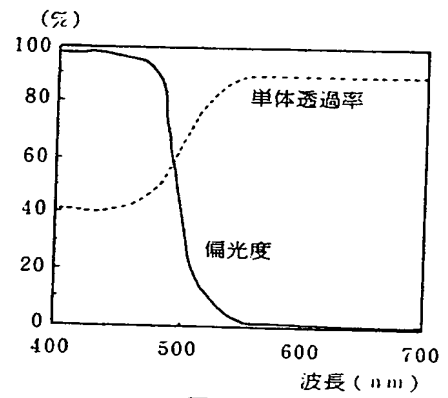


図 13